

Title	木炭における空隙構造形成の機構
Author(s)	今村, 祐嗣
Citation	(2004)
Issue Date	2004-06
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/79579">http://hdl.handle.net/2433/79579</a>
Right	p.18-93は学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権 許諾が得られていないため未掲載。
Type	Research Paper
Textversion	publisher

# 木炭における空隙構造形成の機構

## Mechanism of the Formation of Nano-Pore Structure in Wood Charcoal

(課題番号 13460078)

平成13～15年度科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (2))

研究成果報告書

平成16年6月

研究代表者 今 村 祐 嗣

(京大大学生存圏研究所・教授)

# 木炭における空隙構造形成の機構

## Mechanism of the Formation of Nano-Pore Structure in Wood Charcoal

(課題番号 13460078)

平成13～15年度科学研究費補助金（基盤研究（B）（2））

研究成果報告書

平成16年6月

研究代表者 今 村 祐 嗣

（京都大学生存圏研究所・教授）

## はしがき

今、木炭が空気汚染の除去や水質浄化などの環境の浄化や修復材料として、あるいは住宅床下の調湿材料として、さらには炭素の永久的な固定法であることから地球温暖化防止の一翼を担うものとしても注目されている。しかし、木炭はあまりにも伝統的材料であり、また職人的手法によって製造されてきたため、科学的な知見が十分でないことが多方面から指摘されてきた。これに答えるべく、炭化条件による吸着能力の変化、木質素材の影響など系統的な研究が木材学関連の研究者によって進められ、古くて新しい材料『木炭』にも科学的な光が当てられようとしている。

きわめて高温で加熱しても木材の細胞構造は木炭に残るため、その機能性の発現には木材細胞壁中に形成される空隙構造が大きく関与していることが以前から指摘されてきた。しかも、諸機能は炭化温度と条件によって左右され、空隙構造もそれによって影響されることが明らかにされている。したがって、木炭中に空隙がどのようにして形成されるかを電子顕微鏡による直接観察によって明らかにし、その形成過程を具体的に構築することは、木炭の機能を説明する上できわめて有力な技術基盤となるとともに、今後木炭からのニューカーボンマテリアルの開発を触発するものといえる。

“いかにして木炭中に空隙構造は形成されるか?”・・・これに答えるのが本研究の目的である。従来、各種の吸着法によって空隙の大きさや形状が、X線回折によって結晶構造の変化が、化学的分析によって成分変化や官能基の状態が解析されてきた。しかし、木材という複合材料が木炭に変化する過程を、機能と関連させながら微細構造の面から具体的に提示することは困難であった。

われわれの今までの一連の研究では、イオンミリング法によって試料を調製することによって、2500℃での高温焼結炭で黒鉛構造に近いカーボンミセルの格子像を、また、通常700℃での炭化木炭でタマネギ状炭素粒体（フラレンの一種）の直接観察に成功してきた。では一体、空隙構造はどのようにできるのであろうか。そこで、600～700℃という炭化温度で吸着性能、pH、電気抵抗が大きく変化すること、炭化マイクロフィブリルの周囲にタマネギ状フラレンが観察されたこと、不規則なミセル構造の形状が炭化温度で変化することに注目した。

本研究では、木材から木炭に劇的に変化するこの温度域で炭化処理を行い、諸機能の測定を並行して行いながら、木質から木炭への変化を有力な試料調製法となるイオンミリングを駆使して透過型電子顕微鏡（TEM）の下で明らかにす



ることを研究目標に掲げた。

さらに、木炭中に形成される空隙構造を明らかにする研究の過程で、パルス通電加熱法による炭化ケイ素・木質炭化物複合材料の開発や急速熱分解法により調製した木質炭素化物の微細構造解析、など新たな研究領域が開拓されてきた。「構造と機能」という材料科学の研究手法に基づいた木質炭化物に関する研究が、今後より発展することを期待したい。

研究の遂行には、分担者だけでなく大学院生をはじめとする多くの研究協力者の協力を頂いた。これらの方々に厚く御礼申し上げる。

### 研究組織

研究代表者：今村祐嗣（京都大学・生存圏研究所・教授）

研究分担者：畑 俊充（京都大学・生存圏研究所・講師）

杉山淳司（京都大学・生存圏研究所・助教授）

田中文男（京都大学・生存圏研究所・助教授）

小林恵美子（元：FEI（株）営業部・研究担当課長）

菊池 光（エス・エス・アロイ（株）開発研究員）

研究協力者：中山友栄（京都大学・生存圏研究所・大学院生）

石丸謙吾（京都大学・生存圏研究所・大学院生）

藤澤匡志（京都大学・生存圏研究所・大学院生）

黒崎文雄（京都大学・生存圏研究所・大学院生）

Vinicius Gomes de Castro（京都大学・生存圏研究所・大学院生）

柿谷 朋（元京都大学・木質科学研究所・大学院生、現住友林業（株））

中井 祐（元京都大学・木質科学研究所・大学院生、現大建工業（株））

### 研究経費

	金額単位：千円		
	直接経費	間接経費	合計
平成 13 年度	2,800	0	2,800
平成 14 年度	3,200	0	3,200
平成 15 年度	2,700	0	2,700
	8,700	0	8,700

## 研究発表

### (1) 学会誌等

M. Fujisawa, T. Hata, P. Bronsveld, V. Castro, F. Tanaka, H. Kikuchi, T. Furuno, and Y. Imamura: SiC/C composites from wood-based carbons by pulse current sintering with SiO<sub>2</sub>: Electrical & Thermal properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* (in print)

F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata, P. Bronsveld, R. Kobayashi, and Y. Imamura: Microstructure of Wood Charcoal Prepared by Flash Pyrolysis, *CARBON*, 41(15), 3057-3062(2003)

T. Hata, P. Bronsveld, T. Vystavel, B. Kooi, J. DeHosson, T. Kakitani, A. Otono and Y. Imamura: Electron microscopic study on pyrolysis of chromium-copper-arsenate (CCA) treated wood, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68/69, 635-643(2003)

M. Fujisawa, T. Hata, P. Bronsveld, V. Castro, F. Tanaka, H. Kikuchi, T. Furuno and Y. Imamura: Development of Si/C Composite Materials from Wood Charcoal by a Pulse Sintering Method and Their Properties, *Wood Res.*, No. 90, 15-16 (2003)

T. Kakitani, T. Hata and Y. Imamura: Evaluation of Mobility of Metal Elements in CCA-treated Wood for Efficient Recycling and Safe Disposal, *Wood Res.*, No.90, 21-22(2003)

柴田 晃、榎本雄司、今村祐嗣: CCA 処理木材の乾留熱分解処理における熱分解液へのヒ素の挙動と精留による分離、*木材保存*, 28, 236-241 (2002)

A. Otono, T. Kakitani, T. Hata and Y. Imamura: Fractional determination of arsenic after pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) treated wood, *Wood Res.*, No.89, 29-30(2002)

K. Ishimaru, T. Hata and Y. Imamura: Surface characterization of wood charcoal under different carbonization conditions, *Wood Res.*, No.89, 31-32(2002)

T. Nakai, T. Hata and Y. Imamura: Chemical components of pyrolyzed liquid of wood-based materials and their bioactive efficiency, *Wood Res.*, No.89, 33-34(2002)

中山友栄、谷口義昭、今村祐嗣: 電気抵抗率に及ぼす木炭の保有水分の影響、*奈良教育大学紀要*, No. 51 (2), 55-59 (2002)

T. Hata, K. Nishimiya, P. Bronsveld, T. Vystavel, J. DeHosson, H. Kikuchi and Y. Imamura: Electron microscopic study on catalytic carbonization of biomass carbon: I. Carbonization of wood charcoal at high temperature by Al-Triisopropoxide, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 386, 33-38 (2002)

K. Ishimaru, T. Vystavel, P. Bronsveld, T. Hata, Y. Imamura, J. De Hosson: Diamond and pore structure observed in wood charcoal, *J. Wood Sci.*, 47(5), 414-416(2001)

L. Pulido-Novicio, Y. Kurimoto, M. Aoyama, K. Seki, S. Doi, T. Hata, S. Ishihara and Y. Imamura: Adsorption of mercury by sugi wood carbonized at 1000°C, *J. Wood Sci.*, 47(2),

159-162(2001)

L. Pulido-Novicio, T. Hata, Y. Kurimoto, S. Doi, S. Ishihara and Y. Imamura: Adsorption of capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process, *J. Wood Sci.*, 47(1), 48-57(2001)

T. Hata, D. Meier, T. Kajimoto, H. Kikuchi and Y. Imamura: Fate of Arsenic After Fast Pyrolysis of Chromium-Copper-Arsenate(CCA) Treated Wood, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion* (Ed. A. V. Bridgwater), Blackwell Science, 1396-1404(2001)

(2) 口頭発表

畑 俊充, P. Bronsveld, T. Vystavel, J. DeHosson, 柿谷 朋、音野 篤、今村祐嗣: CCA 処理木材の熱伝導挙動の電子顕微鏡学的解析、第 53 回日本木材学会年次大会要旨集、447 (2003 年)

黒崎文雄、石丸謙吾、畑 俊充、小林恵美子、Paul Bronsveld、今村祐嗣: 急速熱分解法により調製した木質系炭素化物の XPS 解析および TEM 観察、第 53 回日本木材学会年次大会要旨集 (2003 年)

藤澤匡志、畑 俊充, Vinicius Castro, 田中文男, 菊池 光, 古野 毅, 今村祐嗣: パルス通電加熱法による木炭からの炭化ケイ素 / 炭素複合材料の製造とその特性解析、第 53 回日本木材学会年次大会要旨集 (2003 年)

Vinicius Castro, Masashi Fujisawa, Toshimitsu Hata, Paul Bronsveld, Tomas Vystavel, Jeff De Hosson, Hikari Kikuchi, Yuji Imamura: Production of Ceramic Wood and Silicon Carbide Nanorods by Electric Pulse Heating、第 53 回日本木材学会年次大会要旨集、484 (2003 年)

菊池 光、柿谷 朋、畑 俊充、今村祐嗣: 直パルス式急速熱分解装置の開発及び特徴、第 53 回日本木材学会年次大会要旨集、485 (2003 年)

黒崎文雄、石丸謙吾、畑 俊充、小林恵美子、Paul Bronsveld、今村祐嗣: 急速熱分解法により調製した木質炭素化物の形成機構、第 30 回炭素材料学会要旨集、132-133 (2003)

石丸謙吾、川本邦男、今村祐嗣: オゾン処理木質炭化物の表面構造の解析、第 47 回日本学術会議材料研究連合講演論文集、88-89 (2003)

石丸謙吾、畑 俊充、杉山淳司、今村祐嗣: スギ炭素化物の微細構造形成に及ぼす細胞壁構造の影響、第 30 回炭素材料学会年会講演論文集、126-127(2003)

V. Castro, M. Fujisawa, T. Hata and Y. Imamura: Development of SiC Ceramic Wood Nanorods by Pulse Heating, 第 47 回日本学術会議材料研究連合講演論文集、87(2003)

T. Hata, P. Bronsveld, T. Vystavel, J. DeHosson, H. Kikuchi, K. Nishimiya and Y. Imamura: Study on improvement of graphitization of biomass carbon, *Proceedings of*

IUFRO -All Division 5 Conference, p.241(2003)

藤澤匡志、畑 俊充、Vinicius Castro、田中文男、今村祐嗣、菊池 光、古野 毅：パルス通電加熱法による炭化ケイ素・木質炭化物複合材料の特性解明、第 52 期日本材料学会学術講演会講演論文集、271-272 (2003)

黒崎文雄、石丸謙吾、畑 俊充、今村祐嗣：急速熱分解法により調製した木質炭素化物の微細構造解析、第 52 期日本材料学会学術講演会講演論文集、269-270 (2003)

F. Kurosaki, K. Ishimaru, T. Hata and Y. Imamura: PY-GY-MS and XPS of wood charcoal prepared by combination of slow and fast pyrolysis, *Proceedings of IAWPS 2003 and 30th Anniversary of the Korean Society of Wood Science and Technology*, 555-558(2003)

畑 俊充、柿谷 朋、今村祐嗣：CCA 処理木材の浄化とエレメントの回収・再資源化へのアプローチ、第 19 回エネルギー・経済・環境コンファレンス講演論文集、849-852 (2003)

畑 俊充、P. Bronsveld, T. Vystavel, Bart J. Kooi, J. DeHosson、柿谷 朋、音野 篤、今村祐嗣：CCA 処理木材の熱分解に関する電子顕微鏡学的研究、第 19 回エネルギー・経済・環境コンファレンス講演論文集、847-848 (2003)

畑 俊充、P. Bronsveld、菊池 光、T. Vystavel、西宮耕栄、今村祐嗣、J. DeHosson、：アルミナを用いたスギ木炭の高温触媒黒鉛化、第 52 回日本木材学会年次大会要旨集、444 (2002)

中井 祐、畑 俊充、今村祐嗣：木質材料の熱分解液の化学組成と生物活性、第 52 回日本木材学会年次大会要旨集、441(2002)

藤澤匡志、畑 俊充、Vinicius Castro、田中文男、菊池 光、古野 毅、今村祐嗣：通電加熱加圧法による木炭からの炭化ケイ素複合材料の製造と特性、第 52 回日本木材学会年次大会要旨集 (2002)

菊池 光、柿谷 朋、畑 俊充、今村祐嗣：直パルス式急速熱分解装置の開発と得られたバイオオイルの性状、第 52 回日本木材学会年次大会要旨集、444 (2003 年)

Hata, T., P. Bronsveld, T. Vystavel, J. DeHosson, H. Kikuchi, K. Nishimiya and Y. Imamura: Electron microscopic study on catalytic carbonization of biomass carbon, *Proceedings 15th international congress on electron microscopy (ICEM15), Volume 1, Physics and materials*, 231-232(2002)

T. Kakitani, T. Hata, Y. Imamura and T. Kajimoto: Behaviour of arsenic in the beginning of pyrolysis of chromium-copper-arsenate (CCA) Treated Wood, *Twelfth European Biomass Conference, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, 651-653 (2002)

柿谷 朋、畑 俊充、今村祐嗣、梶本武志：CCA 防腐処理木材の熱分解廃棄処理の可能性についてー熱分解時におけるヒ素の挙動ー、第 21 回エネルギー・資源学会研究発表会講演論文集、411-416 (2002)



石丸謙吾、畑 俊充、小林恵美子、今村祐嗣、Paul Bronsveld, Tomas Vystavel, Jeff De Hosson : 炭素化過程におけるスギ木炭の微細構造の解析、第 29 回炭素材料学会年会講演論文集, 76-77(2002)

石丸謙吾、畑 俊充、今村祐嗣、Tomas Vystavel, Paul Bronsveld, Jeff De Hosson : 炭化過程におけるバイオマス・カーボンの微細構造の変化、第 28 回炭素材料学会年会講演論文集, 30-31 (2001)

K. Ishimaru, T. Vystavel, P. Bronsveld, T. Hata, Y. Imamura and J. Hosson: Formation of the nano carbon structure of wood charcoal during the carbonization process, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Physical Fields, Fabrication and Characterization of Nano-structure Materials*, 12-15(2001)

畑 俊充、今村祐嗣 : 木炭の微細構造と機能、第 31 回日本木材学会木材の化学加工研究会シンポジウム講演集, 43-48 (2001)

畑 俊充、P. Bronsveld, 菊池 光、T. Vystavel, 西宮耕栄、今村祐嗣、J. D. Hosson : アルミナを用いたスギ木炭の高温触媒黒鉛化、第 19 回日本木材加工技術協会年次大会講演要旨集, 84-85 (2001)

T Hata, D. Meier, T. Kajimoto and Y. Imamura: Behaviour of CCA-treated wood during pyrolysis, *1st World Conference for Energy and Industry*, 1118-1121(2001)

石丸謙吾、畑 俊充、今村祐嗣、T. Vystavel, P. Bronsveld, J. D. Hosson : 木炭中に形成される微細構造—TEM による直接観察と ESCA による表面分析、第 50 期日本材料学会学術講演会講演論文集, 314-315 (2001)

## 目 次

木質を原料とする炭化物の性質と機構.....	1
木質炭素化物の微細構造.....	11
Diamond and pore structure observed in wood charcoal.....	18
Surface characterization of wood charcoal under different carbonization conditions.....	21
急速加熱法により調製した木質炭素化物の微細構造解析.....	23
Microstructure of wood charcoal prepared by flash pyrolysis.....	27
PY-GY-MS and XPS of wood charcoal prepared by combination of slow and fast pyrolysis.....	33
パルス通電加熱法による木質炭素化物からの炭化ケイ素・木質炭素化物複合材料および炭化ケイ素化木の作製とその特性解明.....	37
Development of Si/C composite materials from wood charcoal by a pulse sintering method and their properties.....	42
Silicon carbide nanorods and ceramics from wood.....	44
解体廃材の直パルス式熱分解による炭素化物のミクロ空隙構造の制御.....	48
Electron microscopic study on catalytic carbonization of biomass carbon: I. Carbonization of wood charcoal at high temperature by Al-Triisopropoxid.....	58
木炭のナノサイエンスとテクノロジー.....	64
木炭からの高機能材料の開発.....	69
Electron microscopic study on pyrolysis of chromium-copper-arsenate (CCA) treated wood.....	74
CCA 処理木材の浄化とエレメントの回収・再資源化へのアプローチ.....	83
Evaluation of mobility of metal elements in CCA-treated wood for efficient recycling and safe disposal.....	87
電気抵抗率に及ぼす木炭の保有水分の影響.....	89

# 木質を原料とする炭化物の性質と機能

今村祐嗣

## 1. はじめに

最近では、バーベキュー用の木炭がきれいな箱に入れられて DIY の店に並べられており、TV では水道水の消臭やおいしくご飯を炊くときに木炭を入れる話題が提供され、一般雑誌も木炭や木酢液の利用特集を組んだりしている。家庭でできる炭焼き法もいろいろなものが提案されている。原料についても、本来は燃料用にはクヌギやマツ、研磨炭としてはホオノキやアブラギリ、画用炭にはヤナギやクワなどの原木が使用されていたが、最近では、建築解体材や林地残材、剪定枝や草本類、モミガラなどの農産廃棄物、あるいは産業廃棄物として排出されるあらゆるリグノセルロジック材料が木炭に変換されている。

木炭は燃えなければ腐ることも、シロアリに食害されることもないため、木材中の炭素の永久的な固定法であり、地球温暖化防止の一翼を担う点からも環境に調和した材料である。一方、木炭製造時の焼成処理では、熱処理という比較的エネルギー消費や環境負荷の低い手法によって木材から木炭に変換できる長所をもっている。

用途に関しては、環境の浄化や修復効果、土壌改良、住宅床下の調湿作用、発熱・蓄熱調節効果など古くからの木炭の利用法をさらに発展させた用途が注目されている。さらに最近では、軽量性、高強度、高弾性、高導電性、耐熱性、化学安定性、対生物劣化性、高生体親和性など注目すべき機能をもつカーボン材料を、木炭からつくる試みが始まっている。ここでは古くて新しい素材”木炭”の機能を解き明かす手がかりとして、その微細構造を考察し、機能の発現機構と関連させて考えてみたい。

## 2. 環境浄化への木炭の挑戦

木炭が水質の浄化などの機能をもつことは古くから知られてきた。18 世紀の後半に木炭がアンモニアなどのガスを吸着する力をもっていること、またワインの脱色に効力があることが見出されて以来といわれている<sup>1)</sup>。

各種の木炭をカラムに詰めてカラム上部から生活排水を流し、流出してくる排水の汚染度を調べた実験では、アカマツ炭がアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素、有機リン化合物の除去率および COD（化学的酸素要求量）の低下率のいずれもが 36～62% の高い値を示した<sup>2)</sup>。また、木炭表面あるいは内部に生息する微生物の力を借りて有機物を分解する方法も実際に導入されており、好気性微生物の働きを促進させるため、木炭を設置した上流部に

曝気のための堰が設けられることがある<sup>3)</sup>。

水中に溶けた重金属の吸着除去に木炭を利用した研究によると、溶解している金属の種類によっても除去能力に差があり、水銀は亜鉛、カドミウム、鉛、ヒ素が同じ濃度で溶解していても、選択的に除去される傾向にあった（図-1）。また、除去能力に大きな影響を

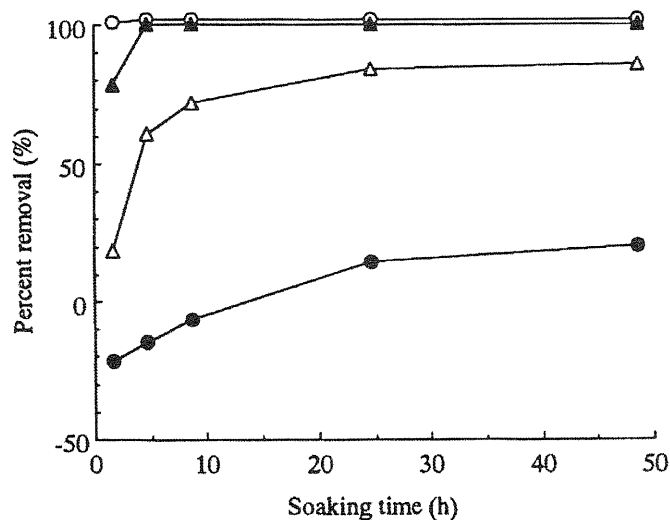


図-1 水銀 (○)、カドミウム (△)、鉛 (▲)、ヒ素 (●) の水溶液中での各金属イオンの木炭粉末による除去率の変化<sup>4)</sup>

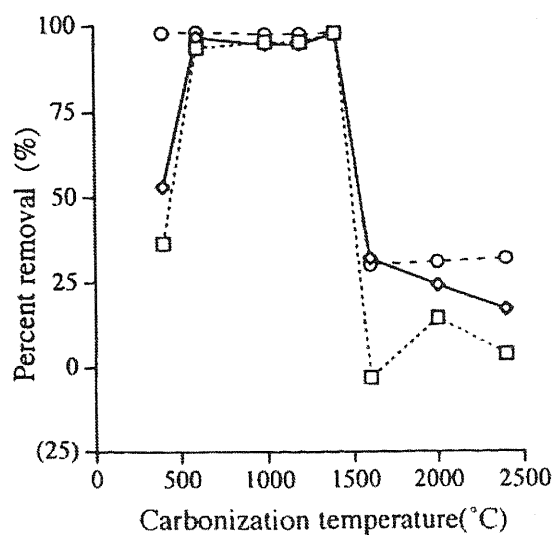


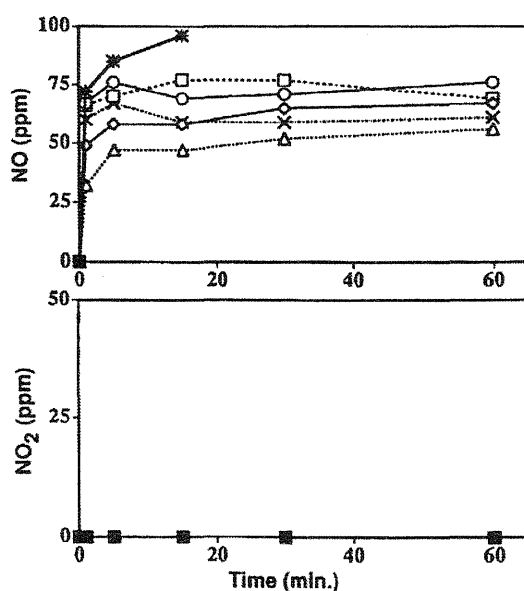
図-2 炭化温度の異なる木炭による水銀溶液中からの水銀の除去率の違い<sup>5)</sup>

□ : 1 時間処理、◇ : 4 時間処理、○ : 24 時間処理

及ぼすのは焼成温度で、1000℃付近で焼成・炭化した木炭が一番すぐれていた（図－2）。この温度域で焼成した木炭が高い浄化能力を示すのは、その空隙構造と密接に関連していると考えられ、比表面積も 600℃ 付近の焼成温度から急激に増加し、1000℃ で最大に達した後、1400℃ を越えると再び減少に転じた。しかし、同じ重金属の水溶液の浄化実験であっても、比表面積の値では木炭より格段に高い活性炭の除去能力はむしろ劣る傾向にあり、浄化能力に影響を及ぼす因子としては単に比表面積の大きさだけでなく、表面の化学構造や空隙そのものの形状も考慮に入れる必要があると考えられる<sup>4, 5)</sup>。特に木炭では焼成温度によって木炭の表面官能基の種類が変わるため、吸着種に対する表面官能基の影響が大きいといえる。

吸着性能には空隙の大きさや形状も影響すると考えられるが、Dollimer-Heal 法で測定した結果によれば、600℃ 以下では形状は不揃いでかつ 10～1000 Å の空隙が広い範囲で分布していたが、それ以上になるとやや 100 Å 以下のところに集積してくる傾向になり、1000℃ の焼成温度では数十 Å 以下の空隙が飛躍的に増加しているようすが認められた。

木炭が空気の浄化能力をもっていることは最近の NO<sub>x</sub> を用いた実験でも明らかにされていて、この場合では 600～800℃ の焼成木炭がすぐれた除去能力を示し、NO<sub>2</sub> の 85～95% の吸着あるいは変換が認められた（図－3）<sup>6)</sup>。また、酸化バナジウムを分散させた木炭は、光触媒作用もはたらいて NO の NO<sub>2</sub> への変換や NO の除去効果が著しく向上した。



図－3 木炭中を通過した NO および NO<sub>2</sub> ガスの濃度変化<sup>6)</sup>

さらに、最近 VOC として話題になっている建材から放出するホルムアルデヒドについても、600℃ で焼成した木炭がすぐれた吸着性能を示した<sup>7)</sup>。

さて、最近木炭を主材料とした住宅の床下調湿材が人気を呼んでいる。これは床下環境の湿度を低下させることによって、高湿度条件を好むカビや腐朽菌あるいはシロアリの発生を防ごうという意図で行われる。実際の住宅について木炭調湿材を敷設した場合と敷設しないケースについて、長期間にわたり床下気象環境を測定する実験が各地で行われたが、地域性、住宅の構造、敷設方法などによって明らかな差異が観察されるときと、顕著な違いが認められない場合があった。しかし、いずれにせよ、木炭を敷設してからの年経過とともに床下環境は改善されている。床下調湿材としての木炭は、500～600℃で焼成した数mm～5mm程度のものが推奨されている<sup>8)</sup>。もちろん、炭化温度によっても木炭の吸放湿挙動が異なることが明らかにされている(図-4)<sup>9)</sup>。

木炭は、その質量の最大10%あるいは報告によっては20%まで水分を吸着することが可

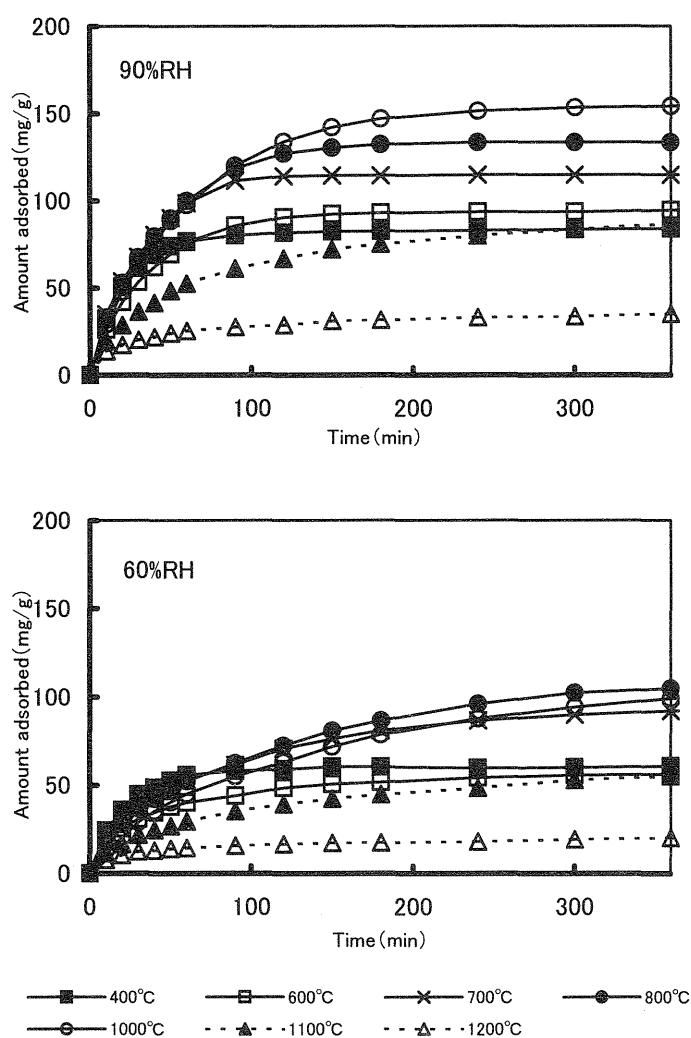


図-4 炭化温度の異なる木炭による吸湿率の変化<sup>9)</sup>

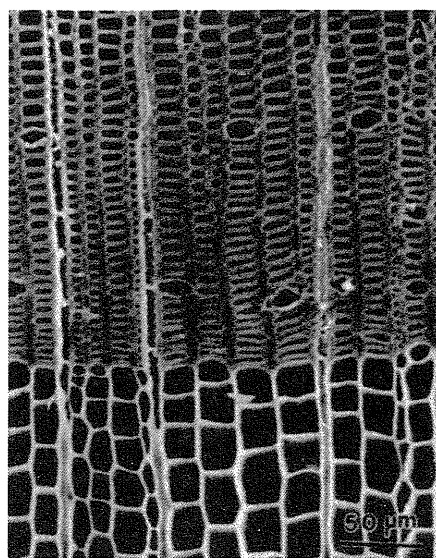


能で、また、容易に放湿し、繰り返し吸湿と脱湿が可能である。このことも住宅の床下環境の制御材料としての木炭が有利な点であろう。また、木炭の低い熱伝導率（約  $0.06\text{Kcal}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$ ）も、床下の結露防止に寄与しているといえる。

### 3. 木炭の細胞構造

木材に熱を加えた場合、無酸素状態における現象の変化は、一般的に  $60\sim 200^\circ\text{C}$  において熱減成、 $160\sim 450^\circ\text{C}$  で熱分解、 $260\sim 800^\circ\text{C}$  では木炭化、 $600\sim 1800^\circ\text{C}$  で炭素化、 $1600\sim 3000^\circ\text{C}$  において黒鉛化が起こるとされている<sup>10)</sup>。この変換過程は、 $1500^\circ\text{C}$  までの化学反応を主体とした変化と、それ以上の温度における三次元規則性の増加と結晶成長を伴う物理的変化の二つに大きく分けることができ、化学変化は熱力学的により安定な化学構造になるように進行すると考えられている。炭化過程における木炭中の官能基の変化を FT-IR によって追跡した結果によると、基本的には木材中の水酸基が減少し、 $300^\circ\text{C}$  付近ではカルボニル基の生成がみられるが、 $600^\circ\text{C}$  以上になると芳香環の生成がみられ、化学的には安定な黒鉛型の構造に移行していくことが示唆されている<sup>11)</sup>。さらに高温になれば、黒鉛の結晶構造がみられるようになる。

木材を不活性雰囲気下で焼成したものの元素組成をみると、昇温とともに炭素含量が増加し、 $600^\circ\text{C}$  を越えると炭素含量が 90% 以上に達する。しかしそれ以上の温度で加熱しても炭素含量はわずかずつ増えるものの、かなりの高温域に至っても酸素、水素の存在が木炭に認められ、完全な炭素単一素材になることはない。前述の石原の報告によれば、 $1000^\circ\text{C}$  の焼成温度では炭素 96.6%，水素 0.5%，酸素 2.9% であり、そのときの木炭収率は 26.8% であった。



図一5 1000°Cで炭化したスギ木炭のSEM写真<sup>5)</sup>

木材を加熱すると、質量減少が 120~140℃付近から起こり始め、その後、セルロースは 200~300℃、マトリックス成分であるリグニンは 350~450℃で分解する。木炭の収率は 300℃から 400℃にかけて急速に減少し、450℃付近で最小となり、それ以上に温度を上げてもそれほど変化しなくなる。寸法変化の指標としての収縮率も、この温度域で著しく増加する。600℃で焼成した木炭は、焼成前の気乾状態の木材に比較して、接線方向で 40%、放射方向で 30%、長さ方向でも 25%も収縮している。木材構成成分の変換・分解と消失によって細胞壁が収縮し、木材（木炭）自身も収縮したと考えられ、SEM 検鏡下で加熱に伴う細胞形状の変化を測定した結果でもこの様子が示されている。

しかし、木材を 3000℃まで焼成加熱しても、基本的な細胞形状や配列様式はほとんど変わらない。図-5 は 1000℃で焼成したスギ木炭の SEM 写真であるが、仮道管の放射、接線方向の配列や形状に著しい変化を認めることはできない<sup>5)</sup>。

木炭では細胞の配列や空隙構造あるいは壁孔形状などにも木材と比較して著しい変化はないが、気体や液体の通導箇所となる壁孔壁は破壊されている。このことは、木炭の通導性を良くし、環境浄化材料としての機能の向上に寄与していると考えられる。

#### 4. 木炭の細胞壁の微細構造

さて、木炭の構造の特徴は細胞壁にあり、諸機能の発現もそれと密接に関連している。焼成に伴い、木材の強度を受け持っていたセルロース・ミクロフィブリルの結晶構造は崩壊し、木炭の破断面はきわめて平滑なガラス状の様相を示してくる。X線回析のチャートを見ると、300℃付近でセルロース結晶によるピークが消失し、1400℃まででは明瞭なピー

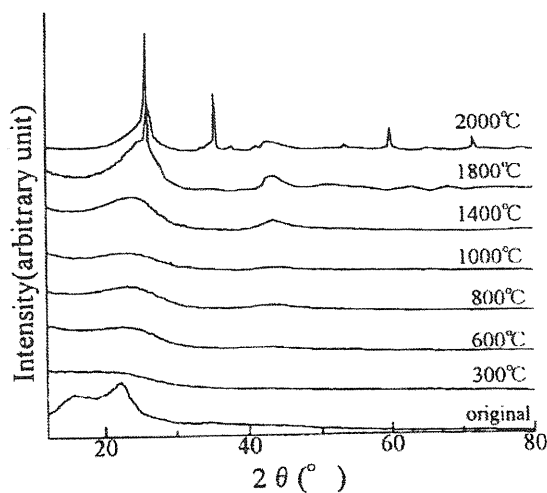


図-6 炭化温度の異なる木炭の X 線回析チャート<sup>11)</sup>

クを確認することはできない。しかしながら、徐々に新たなピークが形成されていくようなスペクトルを示し、炭化温度 1800℃では黒鉛の結晶構造によると考えられる鋭いピークが認められる(図-6)<sup>11)</sup>。セルロースやリグニンの分解と並行して、熱力学的に安定な方向に炭素原子の再配列が生じ、黒鉛状の結晶構造に変化していく過程が推察される。

炭素材料は、ベンゼン環が縮合したシート状構造である炭素六角網面(以下、網面)を最小構成ユニットとする構造体である。炭素化・黒鉛化が進行して、網面が三次元規則構造を形成した炭素材料が黒鉛である。その一方で、網面が不規則に配向した結果、網面間に無数の細孔をもつ多孔質な炭素材料が活性炭や木炭である。木炭のように網面が未発達で、なおかつそれらがランダムに配向した微細構造は、いたるところで網面のエッジ部が露出しており、多くの含酸素官能基が存在する。一方、炭素化が進行するにつれて、含酸素官能基などの化合物が遊離して炭素六角網面は非常にリジッドな架橋構造で結合されるようになる。木炭の網面の大きさや積層枚数、および付随する含酸素官能基の状態や量は炭化温度によって異なることが考えられる<sup>12)</sup>。

そこで、700℃・1時間で熱分解を行ったスギ木炭を電子顕微鏡によって直接観察したところ、様々な形状のナノカーボン構造が観察された。その一つは、木炭の微粉末試料中に観察された、オニオン状炭素粒体である<sup>13)</sup>。さらに、高分解能透過電子顕微鏡によって木炭中にダイヤモンド構造が見いだされ、その電子回折パターンから[110]におけるダイヤモンド構造であることが確認されている<sup>14)</sup>。また、木炭中に黒点のように見えるものが観察され、平均径が約 10nm であることから試料表面に存在する微細空隙メソ孔に相当すると考察されている。

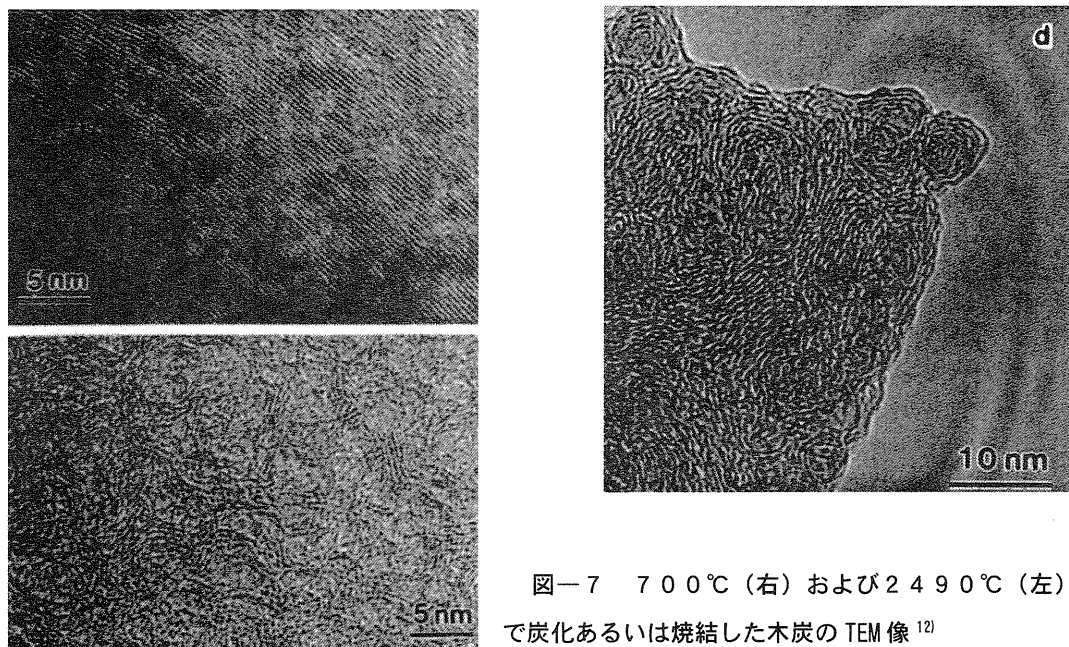


図-7 700℃(右)および2490℃(左)で炭化あるいは焼結した木炭のTEM像<sup>12)</sup>

2490℃で焼結した木炭の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真には、規則正しい間隔で長く並んだ 002 格子像が観察され、その面間隔は約 3.5 Å で、黒鉛の炭素六角網平面の間隔である 3.354 Å にきわめて近い。一方、部分的に数列配列した格子がランダムに配列した様子もみられた<sup>15)</sup>。従来、木炭の微細構造については、小さな黒鉛状結晶が三次元に化学結合で架橋された構造と予測されてきた。TEM 写真はこの変化の妥当性を示したもので、焼結に伴う高温と圧密によって、非晶構造、ランダム配列の構造から、黒鉛状の規則正しい配列の構造に変わっていくものと考えられる<sup>16)</sup>。

## 5. 木材組成の違いによる熱分解物への影響

木材の種類、すなわち樹種の違いによる熱分解物への影響は、固形物としての木炭よりもむしろ発生するガス、あるいはその冷却回収した木酢液や木タールの成分への方が大きい。

スギ、ウバメガシ、モウソウチクを熱分解したところ、スギの熱分解液中にはフラン類、グアイアコール類、ケトン類、糖類が他の 2 樹種よりも多く検出されたが、シリンゴール類のピークは検出されなかった。ウバメガシ熱分解液ではフェノール類が 3 樹種の中では最も少なかったが、一方、糖類のレボグルコサンとシリンゴール類が最も多く検出された。モウソウチク熱分解液では酢酸やフェノール類が他の木材 2 種と比べて多く検出され、また、*o*-Ethyl phenol や 4-Vinyl phenol 等のフェノール類についてはモウソウチク

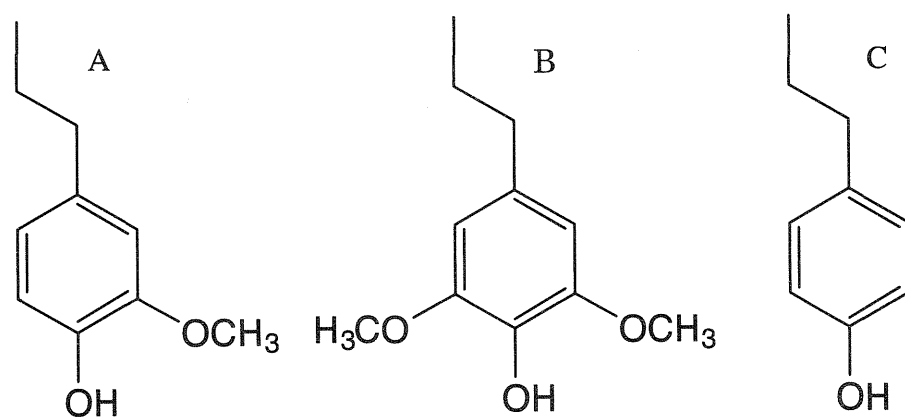


図-8 リグニンの基本骨格

熱分解液でのみ検出された<sup>17)</sup>。

つまり、スギは針葉樹であるため、リグニン中にシリンギル骨格をほとんど持たないため、熱分解液中にフェノール核の 2 位と 6 位の炭素にメトシキル基が置換したシリンゴール類が全く検出されなかった。そのため、スギのリグニンが熱分解により生成する物質と

してはグアイアコール類が多く検出されたものと考えられる。モウソウチク熱分解液でフェノール類が他の2種（スギおよびウバメガシ）より多く検出されたが、それらのフェノール類は、パラヒドロキシフェニルプロパン骨格の熱分解によって生成したと考えられる。

ところで、熱分解液中にはフェノール核をもつ化合物は多く検出されたが、ベンゼン環に官能基が置換した化合物は検出されなかった。このことはリグニンの基本骨格の中で、炭素原子と酸素原子との結合力（-C-O-）の方が、炭素原子同士の結合（-C-C-）力より熱に対して安定であることを示している。また、得られたフェノール類の側鎖は methyl 基、ethyl 基、propyl 基、propenyl 基、vinyl 基といずれも炭素が3つ以下の置換基となっていることから、リグニン由来の芳香族化合物といえる。

芳香族化合物の相対濃度に差が現れる原因として、植物体を構成するリグニンの基本骨格が異なることが挙げられる。元来、針葉樹リグニンは主としてグアヤシルプロパン型（図-11A）で、広葉樹リグニンはグアヤシルプロパン型とシリリングルプロパン型（図-11B）であり、モウソウチクのような単子葉植物リグニンはグアヤシルプロパン、シリリングルプロパン型に加えパラヒドロキシフェニルプロパン型（図11-C）からなっている。また木材中のリグニンそのものの存在比も異なることから、リグニンの熱分解生成物であるグアイアコール類、フェノール類、シリングール類などの芳香族化合物の存在割合に差が出てくることは容易に推定される。

脂肪族化合物で樹種間により差があるものに、酸類、フラン類およびケトン類があげられ、これらはセルロースおよびヘミセルロースの熱分解により生成すると考えられる。セルロースはグルコースが $\beta$ -1.4 結合をした長鎖高分子であるが、ヘミセルロースの構造は針葉樹と広葉樹で異なっているので、熱分解液中の脂肪族化合物の差も木材そのものの構成成分の差をあらわしていると考えられる。

## 6. おわりに

木質の炭化物としての“木炭”の機能性を追求していくためには、木質のみが備えている特徴を活かす工夫が大切であろう。木炭が他の炭素材料と大きく異なる点は、細胞構造に基づく空隙の存在と配列である。前述したように、いくら高温で焼成しても細胞壁の組成と構造は劇的に変化するものの、木材が本来もっている細胞構造は維持されている。

水質や空気の浄化材料あるいは調湿材料などは、マクロおよびミクロレベルの空隙構造の存在がその性能の付与と向上に寄与している。また、細胞の空隙を微生物のすみかとして活用しているものは、土壌改良材、水質浄化材のほか悪臭防除材料としての利用が行われている。

さらに、木材にフェノール樹脂を注入・硬化して焼成したウッドセラミックは、この木質のもつ空隙構造を利用したものであり<sup>18)</sup>、また、油吸着材料として注目されている木質繊維の炭化材料は繊維の空隙の毛細管現象と大きな表面積による高い吸着性能ならびに

炭化処理による撥水性と親油性の向上をうまく活用したものである<sup>19)</sup>。さらに、木炭・フェノール・ホルムアルデヒド自硬化性顆粒体を表層に散布して、同時成型したパーティクルボードは、軽量であるにもかかわらず、きわめて高い耐火性能や高温耐力性能が付与されていた<sup>20)</sup>。

木炭の機能性の追求にあたっては、細胞の空隙構造による軽量性、連続多孔性、異方性あるいは種々の段階での複合化が可能なことなど、その特質を活かした工夫が考えられる。

## 文 献

- 1) 石崎信男：“炭素は七変化”、研成社、1993
- 2) 谷田貝光克ほか：木材学会誌、41、425-432 (1995)
- 3) 谷田貝光克：林業技術、No. 675、15-18 (1998)
- 4) L.P. Novicio *et al.* : *J Wood Sci.* 44, 237-243 (1998)
- 5) L.P. Novicio *et al.* : *Wood Res.*, No. 85, 48-55 (1998)
- 6) T. Furutuka *et al.* : *Wood Res.*, No. 84, 46-49 (1997)
- 7) 浅野典男ほか：第48回日本木材学会大会要旨集、661 (1998)
- 8) 日本住宅・木材技術センター編：“木炭を生かす一床下調湿資材としての木炭の活用”、1997
- 9) 中山友栄：未発表
- 10) 石原茂久：木材学会誌、42、717-723 (1996)
- 11) K. Nishimiya *et al.* : *J. Wood Sci.*, 44, 50-61 (1998)
- 12) 石丸謙吾：未発表
- 13) T. Hata *et al.* : *J Wood Sci.*, 46, 89-92 (2000)
- 14) K. Ishimaru *et al.* : *J. Wood Sci.*, 47, 414-416 (2001)
- 15) T. Hata *et al.* : *J Wood Sci.*, 44, 332-334 (1998)
- 16) 稲垣道夫、菱山幸宥：“ニューカーボン材料—構造の構築と機能の発現—”、技報堂出版、1994
- 17) 中井 祐：京都大学修士論文、2002
- 18) 岡部敏弘、斎藤幸司：機能材料、14、11-17 (1994)
- 19) 山本 宏：Cellulose Commun., 5, 148-151 (1998)
- 20) 井出 勇ほか：木材学会誌、38、777-785 (1992)



# 木質炭素化物の微細構造とは

石丸謙吾

## 1. はじめに

炭素化過程において、木材はマイクロメートルオーダーのマクロレベルでは繊維、放射、接線方向に 20~40% 程度収縮するものの、その細胞構造を保持したまま炭素化物に構造変化する (図 1、2)。木炭は、多孔質構造であることから高い吸着能を持つことが知られている。一見、木材の細胞壁構造に由来するマクロレベルの構造がポーラスなことから、木炭の吸着能はマイクロメートルオーダーの多孔質構造に由来する、という誤った解釈が時折見受けられる。確かに木材の細胞壁構造由来の多孔質構造は、物質の導通やマイクロメートルオーダーの物質の吸着、微生物のすみかといった機能を木炭に付与するが、水分や重金属の吸着といった、いわゆる吸着能にはほとんど寄与しない。では、木炭の吸着能はどのような多孔質構造に起因するのであろうか？

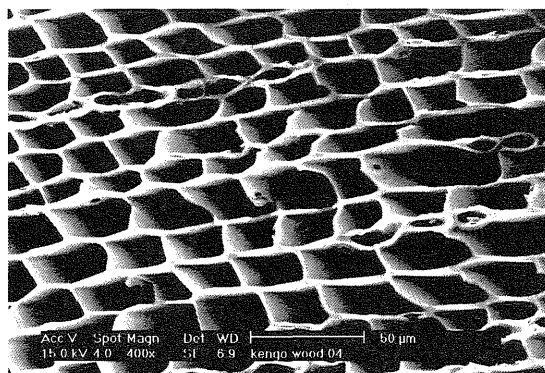


図 1 700℃ で調製したスギ木炭の早材仮道管の低倍率 SEM 像 (×400)

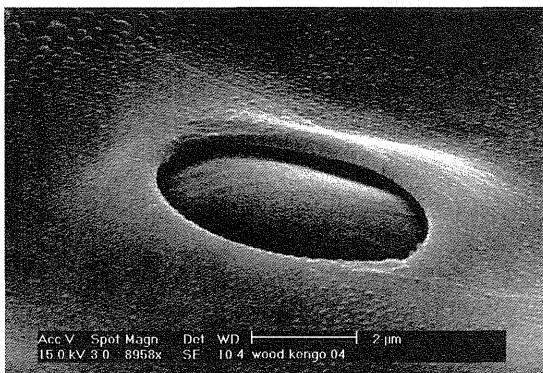


図 2 700℃ で調製したスギ木炭の仮道管表面の高倍率 SEM 像 (×3000)

## 2. 微細構造とは？

木炭は、人類が手にした最古の炭素材料であると言える。一言で炭素材料といっても黒鉛、カーボンファイバー、カーボンブラック、活性炭といった様々な形態、特性をもつ材料が開発されているが、その特性はナノメートルオーダーの微細構造に支配される。炭素材料は、図 3 に示すように炭素六角網面という芳香環がシート状に連なった構造体を最小ユニットとする。そして、炭素六角網面が三次元に集合および配列した

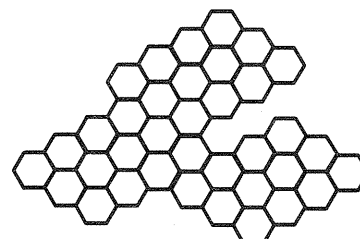


図 3 炭素六角網面

様式（これを微細構造と呼ぶ）こそが炭素材料の特性を決定する。つまり、木炭では細胞壁内に形成される炭素六角網面からなるナノメートルオーダーの微細構造が吸着能などの木炭の諸特性を決定しているといえる。

炭素六角網面の集合様式は、図4のモデル図に示すように易黒鉛化炭素と難黒鉛化炭素の大きく二つに分類されることが知られている。易黒鉛化炭素の代表例が黒鉛である。黒鉛は、炭素六角網面が三次元に規則的に配列した結晶構造からなる。一方で、活性炭に代表される難黒鉛化炭素は、炭素六角網面一つ一つは非常に微細ながらも結晶を形成しているが、集合体としてみるとランダム構造を示す。炭素六角網面がランダムに配向しているために、炭素六角網面同士の間には無数のナノメートルオーダーの空隙が形成される。それゆえに、難黒鉛化炭素は多孔質であり高い吸着能をもつ。

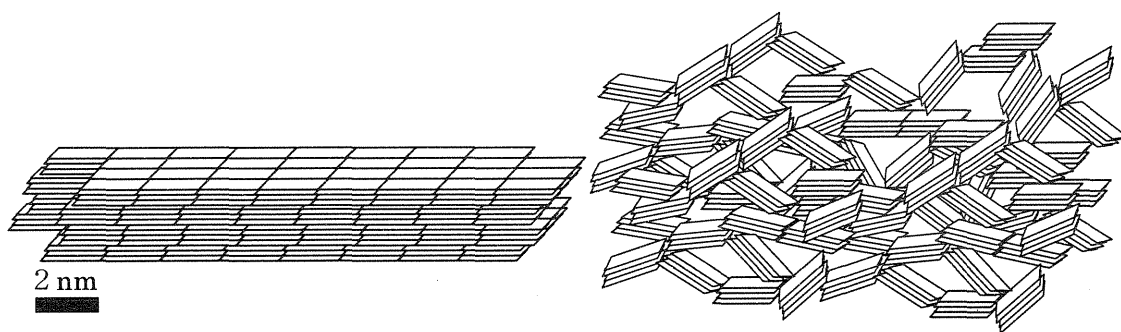


図4 左) 易黒鉛化炭素、右) 難黒鉛化炭素の微細構造モデル

炭素材料の微細構造は、主に高分解能の走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により評価される。その中で、TEM は炭素六角網面の積層構造および微細構造を直接観察することが可能であるために、炭素材料のキャラクタリゼーションにおいて特に有力な手段とされている。木炭の微細構造については、これまでTEMによる可視的な検討はほとんどなされてこなかった。それでは、木炭はどのようなナノメートルオーダーの微細構造からなるのであろうか？

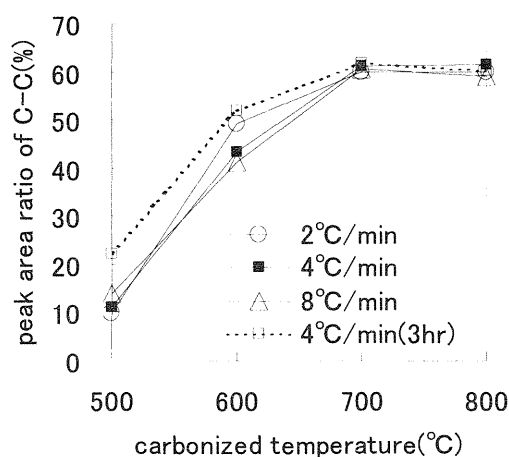


図5 熱処理温度と炭素六角網面 (C-C 結合) の発達挙動との関係

### 3. 木炭の微細構造は？

X線光電子分光法（XPS）による解析の結果、スギは熱処理温度 700℃ において炭素六角網面を主体とする微細構造に変化することが明らかにされた。それゆえに、700℃ を木材が炭素化物に変化した転換点と考え、700℃ で調製したスギ木炭を高分解能 SEM および TEM で直接観察した。

多孔質炭素の表面部分には内部に通じる導入孔といわれる比較的径の大きな細孔が存在していると考えられている。そこで、高分解能 SEM を用いて木炭の仮道管表面に存在するだろうと考えられる導入孔の直接観察を試みた。

その結果、図 5 に示すように仮道管内腔表面において、木炭の細胞壁内への導入孔と思われる細孔を観察することに成功した。仮道管内腔表面で観察された細孔は、5～20 nm 程度の細孔径をもち、仮道管内腔表面全域で観察された。これらの細孔は、木材では観察されないことから、木炭が形成される過程で壁内から揮発ガスが遊離する際に形成されたと推察される。

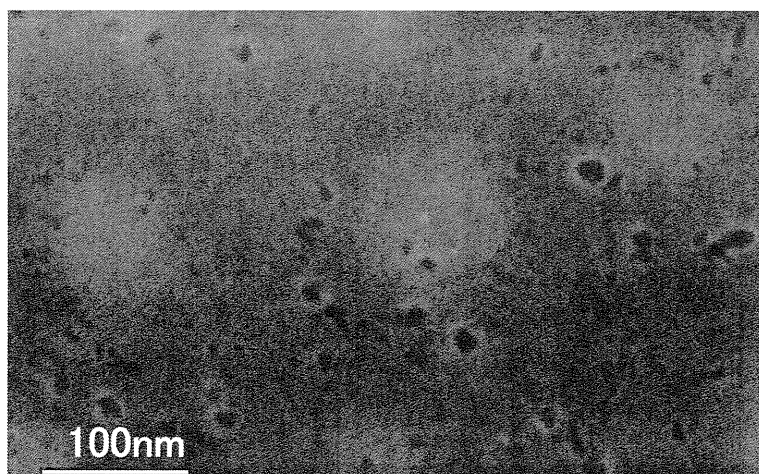


図 5 700℃ で調製されたスギ木炭の仮道管内腔表面で観察された細孔の高分解能 SEM 像

磨砕した試料を高分解能 TEM で観察した結果、アモルファス構造が主体的に観察されたが、その中で図 6 に示すような細孔構造が観察された。5～8 層に積層した炭素六角網面に囲まれた細孔は約 5 nm の径をもち、磨砕した試料であるために、木炭中での形成部位は明らかではないが、700℃ という低い熱処理温度にも関わらず積層構造が発達していること、形状および細孔径が図 5 の仮道管内腔表面で観察された細孔と類似していることから、図 6 の細孔構造は仮道管内腔表面で形成された導入孔ではないだろうか。

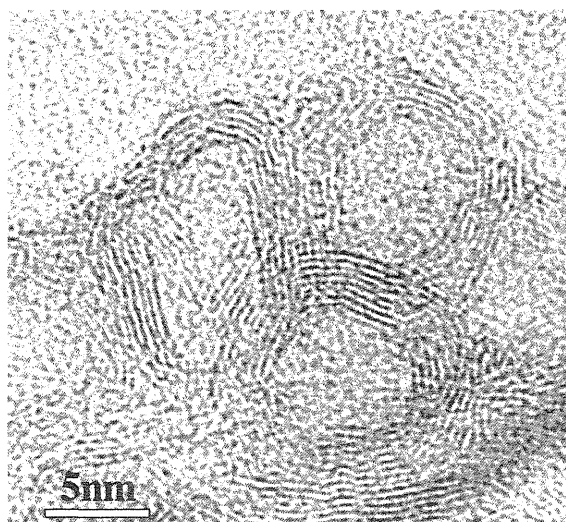


図6 細孔構造の高分解能 TEM 像

700℃で調製したスギ木炭の高分解能TEM観察において特徴的であった微細構造を図7に示す。前述の通り、この熱処理温度における木炭の主要構造は、写真左全域に観察されるようなアモルファス構造であった。アモルファス構造は、2～3層に積層し長さ1～2 nmの炭素六角網面がランダムに配向して構造として観察された。アモルファス構造部分に加えて、写真左上部に観察されるような未発達な積層構造が観察された。これらは、2～3層に積層した炭素六角網面がリボン状に配列した積層構造からなる。

今回の高分解能 TEM 観察では、アモルファス構造と未発達な積層構造に加えて、ナノダイヤモンドが観察された。これは、700℃という低い熱処理温度で調製された木炭中では世界で初めての観察例である。ナノダイヤモンドは、直径約5 nmで電子ビーム下では不安定な構造であった。ナノダイヤモンドは、炭素六角網面の $sp_2$ 結合炭素ではなく $sp^3$ 結合炭素である。700℃、常圧の条件では、 $sp_2$ 結合炭素が安定相であるが、炭素六角網面同士の架橋構造部分では、高い圧力が生じるために $sp^3$ 結合炭素が存在している可能性が高いと考えられている。また、500～700℃という低温度においても酸素存在下で熱処理することで炭素六角網面ではなくナノダイヤモンドが形成されることが報告されている。木材は大量の酸素を含み、木炭を調製する過程では、不活性雰囲気に行っているものの、熱分解ガス中に多量の酸素ガスを含むことから、局部的には酸素存在下での熱処理に近い条件が生じていることが考えられる。以上のことから、700℃で調製した木炭中だけでなく、500～1000℃付近で調製された木炭中にナノダイヤモンドが存在している可能性は十分に考えられる。

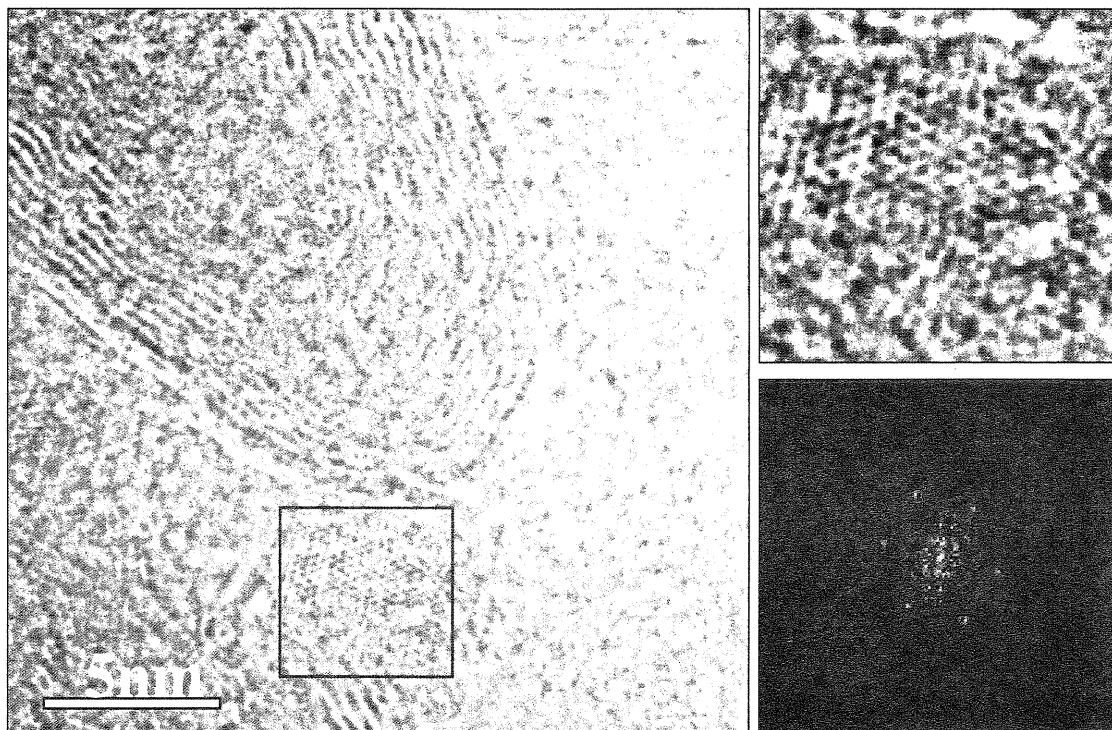


図7 左) ナノダイヤモンドとアモルファス構造、積層構造の高分解能 TEM 像、  
右上) ナノダイヤモンドの拡大像、右下) ナノダイヤモンドの電子回折像

#### 4. 熱処理温度と原料樹種の微細構造に及ぼす影響は？

XPS で原料樹種の異なる木炭の表面化学構造を分析することで、熱処理温度の上昇に伴う炭素六角網面の発達挙動に差異について検討した (図8)。図8の縦軸は、XPS の C1s スペクトルにおいて炭素六角網面 ( $sp_2$  結合炭素成分) の占める割合が高くなり、脂肪族炭素 ( $sp_3$  結合炭素) の割合が低くなる、つまり炭素六角網面主体の構造に変化するほど  $sp_2/sp_3$  の値は大きくなる。その結果、木炭は熱処理温度 700℃ で炭素六角網面の割合はほぼ一定の値を示すことから、この温度域で原料樹種に関係なく木炭は炭素六角網面主体の微細構造に変化することが明らかになった。つまり、700℃ までは、脂肪族炭素および含酸素官能基が遊離しながら炭

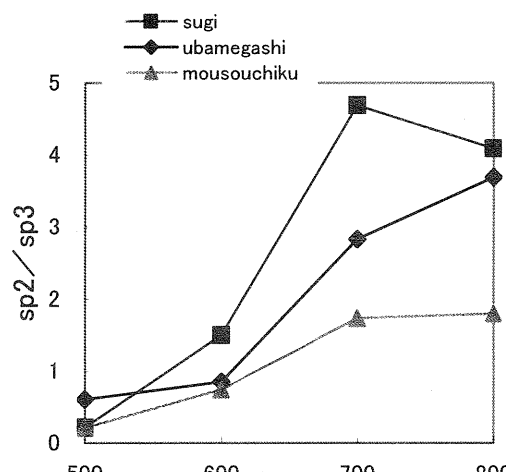


図8 原料樹種の異なる木炭の熱処理温度による炭素六角網面 ( $sp_2$  結合炭素) の発達挙動の差異

素六角網面が形成される過程で、800℃以上では炭素六角網面の積層構造が発達する過程であると考えられる。しかしながら、木材から炭素化合物への構造変化が終了しているとみなせる温度域において原料樹種によって、 $sp_2/sp_3$ の値が大きく異なることから、原料樹種が異なることで炭素六角網面の集合様式が異なることが示唆された。

## 5. オゾン処理の微細構造に及ぼす影響は？

図5でスギ木炭の仮道管内腔表面に5～20 nm程度の細孔が観察されたが、ブナ木炭に対してオゾン処理をすることで、試料表面に直径100 nm程度の細孔が形成されることが明らかになった。オゾン処理などの表面処理を木炭に施すことで微細構造を積極的に変化させることで木炭にこれまでにない機能を付与することが可能になると思われる。

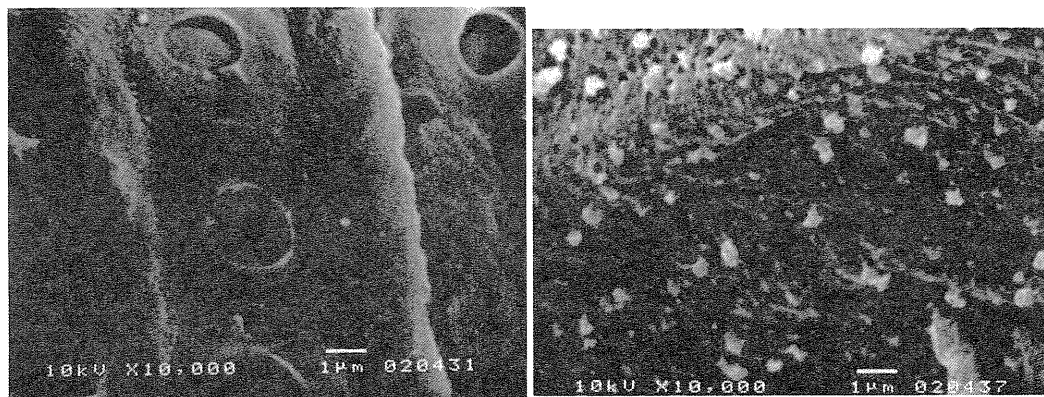


図9 1000℃で調製したブナ木炭のSEM像、左) オゾン処理前、右) オゾン処理後

## 6. おわりに

木炭のナノメートルオーダーの微細構造を電子顕微鏡で詳細に観察した結果、木炭はアモルファス構造が主体ではあるが、未発達な積層構造、ナノダイヤモンドの混在した微細構造からなることが明らかになった。アモルファス構造が主体であることから、木炭は直径1 nm以下のミクロ孔と呼ばれる細孔が主に発達していると思われる。そのため、木炭はミクロ孔に依存する水分吸着能が優れているのであろう。また、XPSの分析結果が示すように、熱処理温度、原料樹種によって炭素六角網面の発達の度合いが異なる。つまり、このことは炭素六角網面の形成する細孔構造も熱処理温度、原料によって異なることを意味する。調湿性能といった吸着能が熱処理温度、原料によって大きく異なるのはこのためであろう。

一方で、細胞壁の表層部では、細胞壁の内部への導入孔と思われる5～20 nm程度の特異的な細孔が無数に存在していることが明らかになった。細胞壁表層部の細孔は、細胞壁内部への物質の拡散、つまり吸着特性に重要な役割を果たしていると考えられる。今回、



オゾン処理することで細胞壁表層部に100nm程度の大きな細孔を形成することが可能であることが明らかになった。細胞壁表層部の大きな径の細孔は、木炭の吸着能の向上に大きく寄与すると考えられる。今後、オゾン処理などの表面処理を木炭に施すことで微細構造を積極的に改質することで、高い吸着能をもった高機能性木炭の開発が可能になるのではないだろうか。

今回、電子顕微鏡観察で得られた木炭の微細構造に関する知見は、今後、炭素材料として木炭が発展するために不可欠なものであると考えられる。木炭の微細構造の形成機構をより理解するためにも電子顕微鏡観察による可視像のさらなる検討が必要になるであろう。